

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-006682

(43)Date of publication of application : 12.01.2001

(51)Int.Cl.

H01M 4/62
H01M 4/02
H01M 4/04
H01M 4/58
H01M 10/40
// H01M 4/70

(21)Application number : 11-176606

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 23.06.1999

(72)Inventor : NISHIMURA TORU
SHIGA FUMIHIDE
SUZUKI ATSUSHI

(54) MANUFACTURE OF NEGATIVE ELECTRODE FOR NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a secondary battery negative electrode having a high capacity and excellent cycle characteristics by forming a coating film composed of a negative electrode material containing silicon and a binder forming a hardly graphitized carbon by a heat treatment on a collector and by sintering it under the non oxide atmosphere to integrate it into the collector.

SOLUTION: In a production of this negative electrode for nonaqueous secondary battery, since a binder is hard to be graphitized and becomes an amorphous carbon with less volume variation, it is sintered with the formation of a coating film maintained. The amorphous carbon further forms a conductive network in the sintered element and the conductivity of the sintered element is enhanced. Additionally, as the binder is solidified and carbonized with a collector held close contact with the sintered element, the contact of the collector with the sintered element is enhanced and the contact resistance between the collector and the sintered element can be reduced. Furthermore, a residual rate of the binder after sintered is 5 wt.% or more. When the residual rate is 5 wt.% or more, the sufficient adhesion is secured for reducing the contact resistance between the collector and the sintered element.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.02.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3078800

[Date of registration] 16.06.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-6682

(P2001-6682A)

(43) 公開日 平成13年1月12日 (2001.1.12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
H 0 1 M 4/62		H 0 1 M 4/62	Z 5 H 0 0 3
4/02		4/02	D 5 H 0 1 4
4/04		4/04	A 5 H 0 1 7
4/58		4/58	5 H 0 2 9
10/40		10/40	Z

審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-176606

(22) 出願日 平成11年6月23日 (1999.6.23)

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 西村 徹

和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社
社研究所内

(72) 発明者 志賀 史英

和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社
社研究所内

(74) 代理人 100062144

弁理士 青山 葆 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水系二次電池用負極の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ケイ素を負極活物質とし、高容量で優れたサイクル特性を与える非水系二次電池負極の製造方法を提供する。

【解決手段】 ケイ素を含む負極材料と加熱処理により難黒鉛化性炭素を形成するバインダーとからなる塗膜を集電体上に形成し、非酸化性雰囲気下で焼結し、集電体と一体化する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ケイ素を含む負極材料と加熱処理により難黒鉛化性炭素を形成するバインダーとからなる塗膜を集電体上に形成し、非酸化性雰囲気下で焼結し、集電体と一体化する非水系二次電池用負極の製造方法。

【請求項2】 上記バインダーが、フェノール樹脂、フラン樹脂、ビニリデン樹脂、糖類、ポリアクリロニトリル及びゼラチンからなる群から選ばれた少なくとも1種である請求項1記載の非水系二次電池用負極の製造方法。

【請求項3】 上記バインダーの焼結後の残存率が5重量%以上である請求項1又は2に記載の非水系二次電池用負極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ケイ素を活物質とする焼結体を電極材料として用いる高容量で優れたサイクル特性を与える非水系二次電池用負極の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】携帯電話やノートパソコン等の普及に伴って、リチウムイオンを挿入放出可能な正極活物質及び負極活物質を含む高容量なリチウム二次電池が注目されている。負極活物質として焼成炭素質材料を用いる負極が実用化されているが、一層の高容量を有する負極活物質が求められている。

【0003】そこで、焼成炭素質材料より高容量が期待できるケイ素を負極活物質として用い、負極を構成する試みがなされている。例えば、特開平7-29602号公報には、 Li_xSi ($0 \leq x \leq 5$) を負極活物質として用い、導電材のグラファイトとバインダーを加成型してペレットとし、導電性接着剤を集電体として負極を製造する方法が、また特開平5-74463号公報には、シリコン単結晶を活物質として用いニッケルメッシュで囲むことにより負極を製造する方法が開示されている。

【0004】また、本出願人は、WO98/24135号公報において、ケイ素と炭素質材料との複合体からなる焼結体を負極に用いることを提案している。ケイ素又はその化合物と、加熱処理により炭化可能な有機材料及び/又は炭素質材料とを非酸化性雰囲気下で加熱することにより、ケイ素と炭素質材料が複合した焼結体を得られる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ケイ素を活物質に用いた負極は、充放電初期には高容量を与える反面、充放電の繰返しに伴う容量の低下があり、高性能化のためにはより一層のサイクル特性の向上が望まれている。

【0006】そこで、本発明は、ケイ素を負極活物質とし、高容量で優れたサイクル特性を与える非水系二次電

池負極の製造方法を提供することを目的とした。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するため、本発明の非水系二次電池用負極の製造方法は、ケイ素を含む負極材料と加熱処理により難黒鉛化性炭素を形成するバインダーとからなる塗膜を集電体上に形成し、非酸化性雰囲気下で焼結し、集電体と一体することを特徴とする。

【0008】本発明の製造方法においては、バインダーは難黒鉛化性であり、体積変化の少ない非晶質炭素となるため、塗膜の形状を維持しながら焼結させることができる。さらに非晶質炭素が焼結体内部に導電性ネットワークを形成するため、焼結体の導電性を向上させることができる。また、集電体と塗膜とが密着した状態でバインダーが固相炭化するため、集電体と焼結体との密着性が向上し、集電体と焼結体間の接触抵抗の低減が可能となる。

【0009】ここで、本発明における「加熱処理により難黒鉛化性炭素を形成するバインダー」について詳述する。大谷らの著作「炭素繊維」（近代編集社刊）によれば、「一般的にみて、ピッチコークスのように、液状を経由して炭素化するものは易黒鉛化性炭素となり、フェノールホルムアルデヒド樹脂や木材のような三次元的な高分子物が熔融することなく炭素化したものが難黒鉛化性炭素となる。」こと、そして、500℃程度以下の温度領域における炭素化でできた層構造は、より高温での熱処理によっても基本的に引き継がれ、2000℃程度の高温処理により、初めてX線回折パラメータの上ではっきりとした違いになって現れること（同著図1、21）が知られている。すなわち、2000℃程度の高温処理をしたものでなければ、難黒鉛化性炭素であるか易黒鉛化性炭素であるかを識別するのは困難であるが、難黒鉛化性炭素になるかどうかは、基本的にそれぞれの原料の本性によって決まるものである。

【0010】もちろん、炭素化条件を変えることによってある程度意識的に制御可能であるが、例えば、ピッチを原料として難黒鉛化性炭素を得るには、塩素ガスを吹き込みながら加熱するとか、イオウを5%程度以上添加するなどの特殊な方法によらなければならないことが知られている。逆に、本来は固相經由で炭素化する材料を用いて易黒鉛化性炭素にするには、延伸などの操作によって、分子の配向性が顕著に変えられる場合などに限られることが知られている。

【0011】具体的に、本発明において用いる「加熱処理により難黒鉛化性炭素を形成するバインダー」としては、例えば、フェノール樹脂、フラン樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂等の熱硬化性樹脂、砂糖、デンプン、セルロース誘導体等の糖類、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン等のビニリデン樹脂、ゼラチン等の誘導タンパク

3

質や天然タンパク質、その他ポリアクリロニトリル等が挙げられる。この中でも、特に、フェノール樹脂、フラン樹脂、ビニリデン樹脂、糖類、ポリアクリロニトリル及びゼラチンが好ましい。

【0012】また、本発明の製造方法において、上記バインダーの焼結後の残存率は5重量%以上、より好ましくは10重量%以上である。残存率が5重量%以上であれば、焼結体と集電体との間の接触抵抗低減に十分な密着性が確保できる。ここで、残存率は、加熱処理前の重量に対する加熱処理後の重量の比で表される。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に用いるケイ素としては、結晶質、非晶質のいずれも用いる事ができ、ケイ素を含む化合物の形で用いても良い。ケイ素化合物としては、酸化ケイ素などの無機ケイ素化合物や、シリコン樹脂、含ケイ素高分子化合物などの有機ケイ素化合物様の非酸化性雰囲気中で分解又は還元されてケイ素に変化し得る材料が挙げられる。これらの中でも、特にケイ素粉末（単体）が好ましい。ケイ素粉末の純度は特に限定されるものではないが、十分な容量を得るためケイ素含有率90重量%以上であることが好ましく、経済性から99.999重量%以下のものが好ましい。ケイ素粉末の粒子径は特に限定されないが、ハンドリングや原料価格、負極材料の均一性の観点から、平均粒子径0.01 μ m以上100 μ m以下のものが好適に用いられる。

【0014】また、本発明に用いる負極材料には、ケイ素以外に、炭素材料又は熱処理で炭化する材料をも用いるのが望ましい。ここで用いる炭素材料としては、コークス、ガラス状炭素、黒鉛、ピッチの炭化物及びこれらの混合物が挙げられる。

【0015】また、熱処理で炭化する材料としては、易黒鉛化性炭素になるものを用いることができる。具体的には、ナフタレンやアセナフチレン等の縮合系多環炭化水素化合物又はその誘導体、あるいは上記化合物の混合物を主成分とするピッチ、さらに熱処理で易黒鉛化性炭素となる樹脂等が挙げられるが、ピッチが好ましい。なお、熱処理で難黒鉛化炭素となる材料は、塗膜中に含まれる場合には、本発明で言うバインダーとなる。

【0016】本発明の加熱処理により難黒鉛化性炭素を形成するバインダーに、塗膜と集電体との密着性を向上させる目的で、ポリマーや可塑剤を添加しても良い。この目的で添加するポリマーとしては、例えばフェノール樹脂、フラン樹脂、ポリアクリロニトリルにはポリビニルブチラール、ポリエステル、そしてアクリル樹脂等を、砂糖にはポリエチレンイミン等を、ゼラチンにはポリエチレングリコール等を用いることができる。また、可塑剤としては、例えば、ポリビニルブチラールを添加した時にはフタル酸エステルやアジピン酸エステル等を、バインダーとしてゼラチンを用いた場合にはグリセ

4

リン等を用いることができる。

【0017】また、本発明のバインダーであるゼラチンと砂糖とを混合して用いても良い。砂糖と混合することにより、可塑剤を添加しなくても、ゼラチンを可塑化できる。

【0018】本発明の製造方法において、塗膜を集電体上に形成する場合には、特に限定されないが、塗膜の均一性確保の観点から、負極材料とバインダーとを湿式混合した塗液を塗布する方法が望ましい。また、塗液を集電体上に直接塗布して塗膜を形成しても良いし、あるいは他の基体上に塗布して形成した塗膜を剥離して集電体に貼り付けても良い。剥離した塗膜を集電体に貼り付ける場合、剥離し易い基体に塗液を塗布して塗膜化するのが望ましい。塗液に含まれる溶剤、バインダー及び負極活物質等との適合性により、基体を選択することができる。剥離剤処理したPET製フィルムがこの目的の基体に好適に用いられる。剥離した塗膜と集電体との貼り合わせは、単に圧着のみで行なっても良いし、接着剤等を用いて接着しても良い。

【0019】また、負極材料とバインダーとを均一に混合する目的で、予めバインダーを均一に溶解もしくは分散させた液体と、負極材料とを混合するのが望ましい。バインダーの溶液もしくは分散液の調製には、バインダーや別に添加するポリマー及び可塑剤の溶解性や分散性、負極材料の分散性や溶解性、並びに塗膜の乾燥速度等に応じて、任意の溶剤や水を用いることができる。また、塗液中の負極材料の分散性を向上させる目的で、分散剤を添加しても良い。

【0020】また、負極材料とバインダーとを湿式混合して塗液を得るには、塗液調製の常用手段である各種分散機、すなわち、ロールミル、ボールミル、アトライター、サンドミル、ディスパーサー、ジェットミル及び超音波分散機等を用いることができる。

【0021】また、塗液を集電体あるいはその他基体上に塗布するには、例えば、グラビアコーター、ダイコーター、ディップコーター、ブレードコーター、スピンコーター及びスプレーコーター等の各種塗工機を用いることができる。

【0022】また、塗布した塗液を乾燥して塗膜を形成するには、熱風乾燥機が乾燥効率の点で好ましいが、これに限定されることなくその他各種の乾燥方法を用いることができる。

【0023】また、塗膜の均一性及び密度を向上させるため、必要に応じて、集電体上に形成された塗膜を、例えば、ロールプレス機や平板プレス機等のプレス機で圧縮することが望ましい。

【0024】また、集電体に用いる導電性金属には、ステンレス、銅族及び白金族から選ばれたいずれか一つの金属を用いる事ができるが、還元され易く、導電性が高く、さらに安価である銅が望ましい。そして、導電性金

属には箔又はメッシュのいずれを用いても良いが、厚さは3～100 μ mが望ましい。

【0025】また、塗膜を焼結する温度は、用いる導電性金属の融点以下が望ましく、例えば銅を用いる場合には、融点1083℃以下、好ましくは500～1000℃である。ここで、焼結は窒素雰囲気下、アルゴン雰囲気下等の非酸化性雰囲気下で行う。

【0026】本発明の正極活物質として用いられる正極材料は、従来公知の何れの材料も使用でき、例えば、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 MnO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiMn}_{2-y}\text{O}_4$ 、 $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ 、 TiS_2 等が挙げられる。

【0027】本発明に使用される非水電解質は、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート等の有機溶媒に、 LiPF_6 等のリチウム化合物を溶解させた非水電解液、又は高分子にリチウム化合物を固溶或いはリチウム化合物を溶解させた有機溶媒を保持させた高分子固体電解質を用いることができる。

【0028】

【実施例】実施例1.

負極の作製

〈原料粉末の調製〉ケイ素粉末（平均粒子径1 μ m、純度99%、高純度化学研究所（株）製）80重量部（以下、重量部を部と略す）とグラファイト及びピッチ樹脂との混合粉末（グラファイト90部／ピッチ樹脂10部、大阪化成（株）製）20部とを混合し、窒素雰囲気下1100℃で3時間焼成後、振動ミルで5分間粉碎し、原料粉末を得た。

【0029】〈バインダーの分析〉バインダーのポリフッ化ビニリデン（呉羽化学（株）製）を窒素雰囲気下で熱重量分析したところ、800℃における重量残存率は25%であった。

【0030】〈塗液の調製〉原料粉末30部に、ポリフッ化ビニリデンのN-メチル-2-ピロリドン溶液（10%）70部を加え、振動ミルで10分間混合して塗液とした。

【0031】〈塗膜の作製〉アプリケーション（ギャップ500 μ m）を用いて、塗液を銅箔（厚さ30 μ m）上に塗布し、80℃で30分間乾燥後、直径2cmの円形に裁断して、平板プレス機で1.5t/cm²の圧力をかけて圧着し、塗膜を得た。

【0032】〈塗膜の焼成〉塗膜を、窒素雰囲気下800℃で3時間焼成して、負極とした。

【0033】負極の評価

コバルト酸リチウム88部、アセチレンブラック6部及びポリテトラフルオロエチレン樹脂6部からなる混合物を1t/cm²の圧力で成型し、直径2cmの円盤状の正極を得た。

【0034】電解液には、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの体積比1：1の混合溶媒にLiP

F₆を1mol/lの濃度に溶解したもの（三菱化学（株）製）、セパレータには厚さ25 μ mの多孔性ポリエチレンフィルム（旭化成（株）製）、そして上記正極及び負極を用いてコイン電池を作製した。そして、36時間室温でエージング後、2mAの定電流で充放電試験を行った。結果を表1に示す。

【0035】実施例2. ポリアクリロニトリル（分子量15万、ポリサイエンス社製試薬）を実施例1と同様の方法で熱重量分析した。800℃における重量残存率は35%であった。

【0036】バインダーとして、このポリアクリロニトリルを用い、ポリアクリロニトリル6部及びポリビニルブチラール（積水化学（株）製）2部をN-メチル-2-ピロリドン60部で希釈して原料粉末32部に加えた以外は実施例1と同様の方法で負極を作製し、コイン電池を作製した。充放電試験の結果を表1に示す。

【0037】実施例3. フェノールホルムアルデヒド樹脂（レゾール型、粘度50Pa・s）を実施例1と同様の方法で熱重量分析した。800℃における重量残存率は60%であった。

【0038】バインダーとして、このフェノールホルムアルデヒド樹脂を用い、フェノールホルムアルデヒド樹脂7.5部及び実施例2で用いたポリビニルブチラール5部をエタノール50部に溶解させて、原料粉末37.5部に加えた以外は、実施例1と同様の方法で負極を作製し、そしてコイン電池を作製した。充放電試験の結果を表1に示す。

【0039】ゼラチン（新田ゼラチン（株）製）を実施例1と同様の方法で熱重量分析した。800℃における重量残存率は20%であった。

【0040】バインダーとして、このゼラチンを用い、ゼラチン12.5部及びグリセリン（和光純薬（株）製試薬）2.5部を水50部に溶解させて原料粉末35部に加えた以外は、実施例1と同様の方法で負極を作製し、そしてコイン電池を作製した。充放電試験の結果を表1に示す。

【0041】実施例5. グラニュー糖（台糖（株）製）を実施例1と同様の方法で熱重量分析した。800℃における重量残存率は17%であった。

【0042】バインダーとして、このグラニュー糖を用い、グラニュー糖11部を水44部に溶解させて30%ポリエチレンイミン水溶液（日本触媒（株）製）10部と共に、原料粉末35部に加えた以外は、実施例1と同様の方法で負極を作製し、そしてコイン電池を作製した。充放電試験の結果を表1に示す。

【0043】難黒鉛化性炭素となる材料をバインダーに用いた場合、実施例1～5に示すように、電池の容量は高く、充放電に伴う容量の低下は非常に小さかった。

【0044】

【表1】

(5)

特開2001-6682

8

【0045】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、ケイ素を含む負極材料と加熱処理により難黒鉛化性炭素を形成するバインダーとからなる塗膜を集電体上に形成し、非酸化性雰囲気下で焼結し、集電体と一体化することにより、高容量で、優れたサイクル特性を与える非水系二次電池用負極の製造方法を提供できる。

10

7

	初期放電容量 (mAh)	30サイクル目の放電 容量 (mAh)
実施例1	25	24
実施例2	26	25
実施例3	26	25
実施例4	26	25
実施例5	26	25

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

// H01M 4/70

FI

H01M 4/70

テーム (参考)

Z

(72) 発明者 鈴木 淳

和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会
社研究所内

Fターム (参考) 5H003 AA02 AA04 BA01 BB04 BB11
BC01 BD04
5H014 AA02 BB01 CC01 EE02 HH01
5H017 AA03 AS10 BB01 BB08 BB17
DD05 HH01 HH05
5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL01 AM03
AM05 AM07 CJ02 CJ22 CJ28
DJ07 EJ12 HJ01